

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

11-288130

(11)Publication number :

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/083

G03G 9/087

---

(21)Application number : 10-093010

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing :

06.04.1998

(72)Inventor : OGAWA YOSHIHIRO

TOMIYAMA KOICHI

NOZAWA KEITA

---

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve a problem of toner deposition on a paper carrying member such as a paper discharge roll accompanied with miniaturization, high speed and durability of a machine by preparing a binder resin containing a vinyl resin having nitrile groups and controlling the sphericity of magnetic iron oxide to a specified value or larger.

SOLUTION: This toner consists of a binder resin containing a vinyl resin having nitro groups and magnetic iron oxide having  $\geq 0.8$  sphericity ( $\psi$ ). Since the magnetic iron oxide having  $\geq 0.8$  sphericity ( $\psi$ ) is almost sphere, it acts as a so-called spacer and has a function to suppress the deposition of the toner when the iron oxide is incorporated in the toner. A more preferable effect can be obtd. when the melt index(MI) of the toner at 125°C under 5 kg load is  $\leq 15$ . Namely, in the toner containing the magnetic iron oxide and the binder resin satisfying the above condition, the magnetic iron oxide is easily

exposed on the toner surface in a pulverizing process at the time of the production of the toner.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-288130

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/083  
9/087

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

1 0 1

3 0 1

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平10-93010

(22)出願日

平成10年(1998)4月6日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 小川 吉寛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 富山 晃一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 野沢 圭太

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】 マシンの小型化、高速化、高耐久化に伴つて、より顕著な現象となっている排紙コロ等の紙搬送部材へのトナー付着の問題を解決した静電荷像現像用トナーの提供。

【解決手段】 結着樹脂と磁性酸化鉄とを少なくとも含有する静電荷像現像用トナーにおいて、上記結着樹脂がニトリル基を含有するビニル系樹脂を有し、且つ上記磁性酸化鉄の球形度(Ψ)が0.8以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と磁性酸化鉄とを少なくとも含有する静電荷像現像用トナーにおいて、上記結着樹脂がニトリル基を含有するビニル系樹脂を有し、且つ上記磁性酸化鉄の球形度(Ψ)が0.8以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 125℃、5kg荷重におけるメルトイントンデックス(MI)が15g/10min.以下である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 磁性酸化鉄がケイ素元素を含有する請求項1又は請求項2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 磁性酸化鉄中のケイ素元素の含有率が、鉄元素を基準として0.1~10重量%であり、且つ、上記磁性酸化鉄を表面から溶解し鉄元素の溶解率が20重量%となるところまでに存在するケイ素元素の含有量Bと、上記磁性酸化鉄中のケイ素元素の全含有量Aとの比が、 $(B/A) \times 100 = 44 \sim 100\%$ であって、更に、上記磁性酸化鉄の表面に存在するケイ素の含有量Cと上記含有量Aとの比が、 $(C/A) \times 100 = 10 \sim 95\%$ である請求項3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 磁性酸化鉄中のケイ素元素の含有率が、鉄元素を基準として0.2~4重量%であり、且つ、上記磁性酸化鉄を表面から溶解し鉄元素の溶解率が20重量%となるところまでに存在するケイ素元素の含有量Bと、上記磁性酸化鉄のケイ素元素の全含有量Aとの比が、 $(B/A) \times 100 = 44 \sim 84\%$ であって、更に、上記磁性酸化鉄の表面に存在するケイ素の含有量Cと上記含有量Aとの比が、 $(C/A) \times 100 = 10 \sim 55\%$ である請求項3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 結着樹脂中に含まれるニトリル基が、9.4~94.3mmol/100gである請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 結着樹脂が、少なくともアクリロニトリル又はメタクリロニトリルと、他のビニル系単量体との共重合体である請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 結着樹脂中に含まれるアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの含有量の合計が、0.5~50重量%である請求項7に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 結着樹脂のTHF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)における分子量分布において、重量平均分子量が3千~5万及び10万~1000万の範囲に、夫々ピークを一つ以上有し、且つ、数平均分子量(Mn)が1000~5万、重量平均分子量(Mw)が1万~100万であり、Mw/Mnが100以下である請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法等で形成された静電荷像を顕在化するための静電荷像現像用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般的には、光導電性物質を利用して種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像して可視像とし、該トナー像を必要に応じて紙等の転写材に転写した後、熱・圧力等により転写材上に定着して複写物を得ている。

【0003】近年、電子写真法を用いた機器は、従来より知られている複写機以外に、各種のプリンターやファクシミリ等、多数になってきているが、小型化の必要性から一成分現像剤を用いた現像装置を使用されることが多い。これらの中でも、磁性を有するトナー粒子による磁性一成分現像剤を用いる方法が優れている。しかしながら、上記磁性一成分現像剤を用いた場合には、小型化を進める上で問題となる点も多い。特に、紙搬送に関しては、装置の小型化のために、設計上、搬送経路にきつい角度がつくことが多く、特に定着後の排紙では、転写紙の向きを変えるために、排紙コロ等の紙搬送部材と転写紙との接触時間の増加や、接触圧が強くなるといった傾向がある。このため、定着器通過後の充分に冷却しきれない画像上のトナーが排紙コロ等の紙搬送部材に接触することが生じ、これら部材にトナーが付着し易いという問題がある。この問題は、マシンの高速化、高耐久化に伴って、より顕著なものとなる。

【0004】これに対し、特公平7-23972号公報に、アクリロニトリルを含有する樹脂からなる一成分磁性トナーが提案されているが、本発明者らが検討したところ、上記した排紙コロ等の紙搬送部材へのトナー付着という問題に対しては殆ど効果はなかった。又、特開平8-305081号公報には、ニトリル基を含有する樹脂を用いた電子写真用トナーに関しての提案があるが、上記と同様に、トナーを構成する樹脂を改良しただけでは、上記の問題に対し、充分に満足のいく効果が得られないことがわかった。又、特開平5-72801号公報には、トナーの構成材料として、表面にケイ素元素を多く含む磁性酸化鉄を利用することが提案されているが、このような磁性酸化鉄の改良だけでは、排紙コロ等の紙搬送部材へのトナー付着の問題を改良するのは困難である。上記したように、排紙コロ等の紙搬送部材へのトナー付着という問題に関しては、更なるトナーの改良を必要としているのが現状である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、マシンの小型化、高速化、高耐久化に伴って、より顕著な現象となっている排紙コロ等の紙搬送部材へのトナー付着の問題を解決した静電荷像現像用トナーを提供

することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、結着樹脂と磁性酸化鉄とを少なくとも含有する静電荷像現像用トナーにおいて、上記結着樹脂がニトリル基を含有するビニル系樹脂を有し、且つ上記磁性酸化鉄の球形度(Ψ)が0.8以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、好ましい実施の形態を挙げ、本発明を更に詳細に説明する。本発明者らは、上記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討の結果、ニトリル基を含有するビニル系樹脂を有する結着樹脂と、球形度(Ψ)が0.8以上である磁性酸化鉄とを併用したトナーとすることによって、排紙コロ等の紙搬送部材(以下、単に「排紙コロ」或いは「紙搬送部材」とも呼ぶ)に対するトナー付着防止に対して特に優れた効果が得られることを見出だして本発明に至った。本発明者らは、種々の実験結果に鑑み、本発明において上記構成によって優れた効果が得られるメカニズムを、以下のように考えている。

【0008】先ず、排紙コロへのトナー付着の問題は、先に説明したように、紙等の転写材(以下、単に「転写紙」と呼ぶ)上に現像され、その後、定着過程において熱溶融されたトナーが、冷えて固まらないうちに排紙コロに接触した場合に、トナー中の樹脂成分等が排紙コロに付着することによって生じる。更に、排紙コロに一旦トナーが付着し始めると、その部分を起点としてトナー付着が促進され、排紙コロがトナーで覆われてしまうので排紙コロと転写紙との離型性が悪くなる。上記の結果、排紙コロに転写紙が巻き付いたり、画像部のトナーが排紙コロに剥されることが生じて、画像欠陥やジャムと呼ばれる紙詰まりの原因となる。

【0009】これに対し、本発明で使用する球形度(Ψ)が0.8以上の磁性酸化鉄は、形状が球形であるため、トナー中に含有されれば、所謂スペーサーとしての役割を果たし、上記したトナー付着を抑制し得る機能を有する。しかも、球形であるため、トナー中に分散されている状態では樹脂との接触面積が少なく、樹脂との密着力が小さいため、トナー製造時の粉碎工程において、樹脂/磁性酸化鉄界面で割れを生じ易く、磁性酸化鉄がトナー粒子表面に露出する確率が高い。更に、本発明らが検討した結果、この磁性酸化鉄に、ニトリル基を含有するビニル系樹脂を有する結着樹脂を組み合わせれば、トナー粒子表面に、磁性酸化鉄をより露出し易くすることができることがわかった。この理由は、明確ではないが、結着樹脂中に含まれるニトリル基が、磁性酸化鉄表面と結着樹脂との密着力を適度に弱める効果を発揮するためではないかと考えている。

【0010】更に、上記結着樹脂は、分子内に極性の大きなニトリル基があるので樹脂分子の極性が大きくなり、樹脂分子間の凝集力が強くなつて、トナー画像定着時にトナーが溶融された状態においても、ある程度の弾性を維持させることができる。従つて、トナー粒子表面に露出した磁性酸化鉄が、定着時においても溶融したトナーの内部に入り込みます、そのまま定着画像の表面に多く存在することが可能となる。以上説明したように、ニトリル基を含有するビニル系樹脂を結着樹脂と、球形度(Ψ)が0.8以上の磁性酸化鉄と有するトナーは、定着画像表面に磁性酸化鉄が数多く存在することになるため、例え、定着過程で溶融したトナーが冷えて固まらないうちに排紙コロと接触したとしても、排紙コロと定着画像との間で磁性酸化鉄がスペーサーのように働いて、両者の接触面積を小さくできるので、排紙コロへのトナー付着を有効に防止できるようになるものと考えられる。

【0011】以下に、本発明の静電荷像現像用トナーを構成する各材料について簡単に説明する。本発明において結着樹脂に使用されるニトリル基を含有するビニル系樹脂としては、例え、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びメタクリロニトリルのメチル基を、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等の低級アルキル基で置換したビニル単量体、或いは、けい皮酸ニトリルやその誘導体、 $\alpha$ -シアノ-3-ヒドロキシケイ皮酸、 $\alpha$ -シアノ-4-ヒドロキシケイ皮酸等のニトリル基を含むビニル単量体を、単独又は混合して他のビニル系単量体と共に重合したものが挙げられる。これらの中でも特に好ましくは、アクリロニトリル、メタクリロニトリルと他のビニル系単量体との共重合体である。

【0012】又、本発明で好適な結着樹脂としては、ニトリル基が9.4~94.3mmol/100g(アクリロニトリルとして0.5~50重量%)、より好ましくは、94.3~56.5.8mmol/100g(アクリロニトリルとして5~30重量%)の範囲で含まれるビニル系樹脂である。即ち、結着樹脂中におけるニトリル基の含有量が、9.4mmol/100gよりも小さく、磁性酸化鉄をトナー粒子表面に露出させる効果が少くなり、一方、94.3mmol/100gよりも多いと磁性酸化鉄をトナー中に均一に分散させることが難しくなり、トナー粒子表面に均一に磁性酸化鉄を露出させることが困難となる。

【0013】先に挙げたようなニトリル基を含むビニル単量体との共重合に使用し得る他のビニル単量体としては、具体的には、下記のものが挙げられる。例え、ステレン、p-クロロステレン、ビニルトルエン等のステレン及びその置換体、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸デシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘ

キシリ、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸、若しくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類；例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等が挙げられ、本発明においては、これらを単独若しくは組み合わせて用いられる。

【0014】更に、本発明においては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；等の架橋剤を単独若しくは混合物として使用し、結着樹脂を架橋樹脂の形態のにすることも好ましい。

【0015】本発明で使用する上記した材料等で形成される結着樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)における分子量分布において、重量平均分子量の3千～5万の範囲、及び10万～1000万の範囲に夫々ピークを一つ以上有し、数平均分子量( $M_n$ )が1000～5万の範囲内、重量平均分子量( $M_w$ )が1万～100万の範囲内のものであり、且つ、重量平均分子量に対する数平均分子量の $M_w/M_n$ 比が、 $M_w/M_n = 1000$ 以下のものを使用することが好ましい。このような分子量分布を有する結着樹脂を使用すると、定着時にトナーが溶融した状態においても、樹脂分子間の凝集力が強く保たれて、弾性を維持させることができるので、定着時においてもトナー粒子表面に露出した磁性酸化鉄を、より溶融したトナー内部に入り込みにくくすることができる。この結果、定着画像の表面に、磁性酸化鉄をより多く存在させることができるとなるので、このような本発明の静電荷像現像用トナーを用いれば、より確実に、排紙コロ等の紙搬送部材へのトナー付着が抑制される。

【0016】本発明においては、結着樹脂の分子量分布を、GPCによって次の条件で測定した。

〈樹脂のGPC測定条件〉

・装置：GPC-150C (ウォーターズ社製)  
 ・カラム：KF801～7 (SHODEX社製) の7連  
 ・温度：40°C  
 ・溶媒：THF (テトラヒドロフラン)  
 ・流速：1.0 ml/min.  
 ・試料：濃度0.05～0.6重量%の試料を0.1 ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては、単分散ポリスチレン標準試料を用いて作成した分子量校正曲線を使用した。

【0017】本発明の静電荷像現像用トナーを構成する樹脂組成物の合成方法には、従来公知の方法を用いることができる。例えば、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法及び溶液重合法等が挙げられる。このうち、乳化重合法は、水に殆ど不溶の单量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相(重合体と单量体とからなる油相)と水相とが別であることから、停止反応速度が小さく、その結果、重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び、重合生成物が微粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加剤との混合が容易であること等の理由で、トナー用結着樹脂の製造法として有利な点がある。しかし、乳化重合法は、乳化剤を添加しているために生成される重合体が不純物を含み易く、重合体を取り出すのに塩析等の操作が必要となる。この煩雑さを避けるためには、下記に述べる懸濁重合法を利用することが好ましい。

【0018】本発明に好適な結着樹脂を作成するためには、懸濁重合法において、水系溶媒100重量部に対して、モノマー100重量部以下(好ましくは10～90重量部)で行うのがよい。使用可能な分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が挙げられ、水系溶媒に対するモノマー量等によって好適な量は異なるが、一般に、水系溶媒100重量部に対して、0.05～1重量部の範囲で用いられる。又、重合温度は50～95°C程度が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択すべきである。

【0019】又、塊状重合法を用いた場合は、高温で重合させて停止反応速度を早めることで低分子量の重合体を得ることもできるが、反応をコントロールしにくいという問題がある。これに対し、溶液重合法を用いた場合は、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用し、或いは開始剤量や反応温度を調節することで、低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができる。従って、低分子量体を得ようとする場合には好ましい方法である。中でも、酸成分や分子量を高度に調節することによって、例えば、分子量と組成の異なる重合体を混合して低

分子量重合体を得る方法や、組成の異なるモノマー類を後添加する方法等を用いることが好ましい。溶液重合法で用いる好適な溶媒としては、例えば、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール、ベンゼン等が挙げられる。スチレンモノマー混合物の場合には、キシレン、トルエン又はクメンが好ましい。用いる溶媒は、重合生成するポリマーによって適宜選択すればよい。

【0020】次に、上記した結着樹脂と共に本発明の静電荷像現像用トナーを構成する磁性酸化鉄について説明する。先ず、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、球形度(ψ)が0.8以上の磁性酸化鉄を使用する。即ち、球形度(ψ)が0.8よりも小さい場合には、接触面積が増加し、スペーサーとしての機能が低下

$$\text{球形度 } (\psi) = \frac{\sum_{n=1}^{100} n \text{番目の粒子の最小長} (\mu\text{m}) / n \text{番目の粒子の最大長} (\mu\text{m})}{100}$$

【0022】又、本発明の静電荷像現像用トナーは、125℃、5kg荷重におけるメルトイインデックス(MI)の値が1.5以下である場合に、より好ましい効果が得られる。即ち、この条件を満たす磁性酸化鉄及び結着樹脂を有するトナーは、トナー製造時における粉碎工程で、磁性酸化鉄がトナー表面にもっとも露出し易いという挙動を示す。一方、MIが1.5より大きい場合には、磁性酸化鉄がトナー表面に露出しにくくなるので、本発明が目的とする排紙コロ等の紙搬送部材へのトナー付着の防止効果が充分に得られにくい。本発明において、メルトイインデックス(MI)は、JIS K 7210記載の装置を用いて、下記の測定条件下、手動切り取り法で測定を行った。この時、測定値は10分値に換算する。

- ・測定温度 : 125℃
- ・荷重 : 5kg
- ・試料充填量 : 5~10g

【0023】又、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、本発明において使用する結着樹脂中のニトリル基と、磁性酸化鉄との密着力を適度に弱める効果が得られるため、磁性酸化鉄に、ケイ素元素が含有された磁性酸化鉄を使用することが好ましい。更に、磁性酸化鉄中のケイ素元素の含有率が、鉄元素を基準として0.1~1.0重量%、より好ましくは0.2~4重量%のものを使用することが好ましい。即ち、本発明者らが検討した結果、このような割合でケイ素元素が含有されている磁性酸化鉄を使用することによって、結着樹脂中のニトリル基と磁性酸化鉄との密着力を適度に弱める効果がより向上し、トナー粒子表面に磁性酸化鉄をより露出させ易くできる。

【0024】これに対し、磁性酸化鉄中のケイ素元素の含有率が、鉄元素を基準として0.1重量%よりも少ないと、上記した磁性酸化鉄をトナー粒子表面に露出させ易くするために添加したケイ素元素の効果が充分に得ら

するのみならず、結着樹脂との密着力が増大するので磁性酸化鉄がトナー表面に存在しにくくなつて、排紙コロ等の紙搬送部材へのトナー付着の抑制効果が充分に得られない。

【0021】本発明においては、上記の磁性酸化鉄の球形度(ψ)の測定を、以下のようにして行った。先ず、磁性酸化鉄の電子顕微鏡写真を用い、該写真から、ランダムに100個以上の磁性酸化鉄粒子映像を選び、各粒子について、最小長と最大長を測定してその比を求める。次いで、下記に100個の粒子について行なった場合を示したが、これらの比の平均値を求め、球形度(ψ)とした。

【数1】

10

20

30

40

50

れにくい。本発明においては、先に述べたように、より好ましくは、ケイ素元素の含有率を0.2重量%以上とする。一方、磁性酸化鉄中のケイ素元素の含有率が、鉄元素を基準として1.0重量%よりも多いと、結着樹脂と磁性酸化鉄との密着力が弱くなり過ぎて、トナー粒子表面に露出した磁性酸化鉄がトナー粒子から外れ易くなつてしまい、結果としてトナー粒子表面に露出する磁性酸化鉄の量が少なくなつてしまう場合がある。本発明においては、先に述べたように、ケイ素元素の含有率を4重量%以下とすることがより好ましい。

【0025】本発明においては、更に、磁性酸化鉄中にケイ素元素が上記した含有量で含有され、且つ、磁性酸化鉄を表面から溶解し、鉄元素の溶解率が20重量%となるところまでに溶解液中に存在しているケイ素元素の含有量をBとし、磁性酸化鉄中のケイ素元素の全含有量をAとした場合に、Aに対するBの比の値B/Aと、磁性酸化鉄の表面に存在するケイ素の含有量をCとした場合に、上記含有量Aに対するCの比の値C/Aが、下記の関係を満足するものを使用することが好ましい。即ち、B/Aの値が(B/A) × 100 = 44~100%であつて、且つ、C/Aの値が(C/A) × 100 = 10~95%であるもの、より好ましくは、(B/A) × 100 = 44~84%であつて、且つ(C/A) × 100 = 10~55%であるものを使用する。

【0026】即ち、本発明においては、上記の条件を満たすようにケイ素元素が分布している磁性酸化鉄をトナーの構成材料として使用することによって、定着時に、トナー表面付近に存在している磁性酸化鉄が、溶融したトナー内部に更に入り込みにくくでき、先に述べた定着画像の表面に存在している磁性酸化鉄のスペーサーとしての働きをより効果的にすることができる。この結果、定着画像の排紙コロに対する接触面積が少なくなつて、排紙コロへのトナー付着を抑制する効果を向上させるこ

とが可能となる。

【0027】これに対し、上記した磁性酸化鉄を表面から溶解し、鉄元素の溶解率が20重量%となるところまでに存在しているケイ素元素の含有量Bと、磁性酸化鉄中のケイ素元素の全含有量Aとの比(B/A)が4.4%よりも小さい材料を使用した場合は、定着時に、溶融したトナー内部に磁性酸化鉄が入り込み易くなる傾向があり、好ましくない。一方、本発明においては、鉄元素の溶解率が20重量%のところ迄に全てのケイ素元素が存在する(B/A)=100%のものを使用してもよいが、(B/A)の比があまり大き過ぎると、磁性酸化鉄の表面に凹凸が増えて脆くなるのでトナー製造時の混練工程等で欠けを生じ易くなるため、磁性酸化鉄の形状を球形度(Ψ)0.8以上に維持しにくくなる場合がある。従って、本発明においては、先に述べたように、(B/A)の比が8.4%以内のものを使用することがより好ましい。

【0028】更に、上記に加えて、磁性酸化鉄の表面に存在するケイ素の含有量Cと、磁性酸化鉄中のケイ素元素の全含有量Aとの比(C/A)が10%よりも小さいものを使用すると、スペーサーとしての効果が充分に得られにくくなる。一方、(C/A)の比が大き過ぎると、磁性酸化鉄表面に、ケイ素元素を均一に保持することが難しくなって、安定したスペーサーとしての効果が得られにくくなり好ましくない。従って、本発明においては、先に述べたように、(C/A)の比が9.5%以内のもの、より好ましくは5.5%以内のものを使用するよ。

【0029】上記したように、本発明の静電荷像現像用トナーを形成する場合に、(B/A)の比、及び(C/A)の比が特定の値を満足するようにケイ素元素が分布している磁性酸化鉄を使用すれば、良好な磁性トナー特性が得られることがわかった。換言すれば、本発明のより顕著な効果を得るために、磁性酸化鉄粒子中に存在するケイ素元素の分布が、磁性酸化鉄粒子内部から表面に向かって連続的に、又は段階的に増加していく傾向にあるものを使用し、本発明の静電荷像現像用トナーを形成することが好ましいことを示している。

【0030】このような本発明の静電荷像現像用トナーに好適なケイ素元素の分布を有する磁性酸化鉄粒子は、例えば、下記の方法で製造することができる。第一鉄塩水溶液に所定量のケイ酸化合物を添加した後、鉄成分に対して当量、又は当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHを7以上、好ましくは8~10に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70℃以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応を行って、先ず、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶を生成する。次に、この種晶を含むスラリー状の液に、前に加えたアルカリの添加量を基準として、約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を

加える。液のpHを6~10に維持しつつ、空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応を進め、種晶を芯にして磁性酸化鉄粒子を成長させる。酸化反応が進むにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHを6未満にしないようにすることが好ましい。そして、酸化反応の終期に、液のpHを調整することにより、磁性酸化鉄粒子の表層及び表面にケイ酸化合物を所定量遍在させることができる。

【0031】上記において、第一鉄塩水溶液に所定量添加させるケイ酸化合物としては、例えば、市販のケイ酸ソーダ等のケイ酸塩類、加水分解等で生じるゾル状ケイ酸等のケイ酸が例示される。尚、本発明に悪影響を与えない限り、硫酸アルミ、アルミナ等のその他の添加剤を加えてもよい。

【0032】又、第一鉄塩としては、一般的に、硫酸法チタン製造の際に副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、更に、塩化鉄等も利用することも可能である。上記した水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法においては、一般に、反応時の20粘度の上昇を防ぐため、及び硫酸鉄の溶解度との兼ね合いから、鉄濃度が0.5~2mol/lの硫酸鉄が用いられる。このときに採用する硫酸鉄の濃度は、一般的に、薄いほど製品の粒度が細くなる傾向がある。又、反応に際しては、空気量が多いほど、そして反応温度が低いほど製品が微粒化し易い傾向がある。

【0033】本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、上述した製造方法によって、ケイ酸成分を有し、且つケイ素元素が特定に分布する磁性酸化鉄粒子を生成し、得られた磁性酸化鉄粒子を用いてトナーを作製することが好ましい。本発明において、磁性酸化鉄粒子表面に存在するケイ素元素の含有量Cは、次のような方法によって求めた。先ず、5リットルのビーカーに、約3リットルの脱イオン水を入れ、50~60℃になるようにウォーターバスで加温しておく。これに、約400mlの脱イオン水でスラリーとした磁性酸化鉄粒子約2.5gを、約300mlの脱イオン水を用いて水洗しながら入れて、脱イオン水と共に、上記5リットルビーカー中に加える。

【0034】次いで、温度を約60℃、攪拌スピードを約200rpmに保ちながら、特級水酸化ナトリウムを加えて約1規定の水酸化ナトリウム溶液とする。この結果、磁性酸化鉄粒子表面にあるケイ酸の如きケイ素化合物の溶解が開始する。溶解開始から30分後に、ビーカー中から水酸化ナトリウム水溶液を20mlをサンプリングし、0.1μメンブランフィルターでろ過し、ろ液を採取する。そして、ろ液を測定用試料として、プラズマ発光分光(ICP)を用いてケイ素元素の定量を行う。この際、磁性酸化鉄粒子表面に存在するケイ素元素の含有量Cは、水酸化ナトリウム水溶液中の単位当たりのケイ素元素濃度(mg/l)を測定し、磁性酸化鉄試

料の単位重量当たりのケイ素元素含有量 (mg/g) として求めた。

【0035】更に、本発明においては、磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の含有率 (鉄元素を基準とした場合の重量%)、鉄元素の溶解率、この鉄元素の溶解率が 20 重量% になるまでに溶解液中に存在するケイ素元素の含有量 B、及び磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の全含有量 A は、次に述べる方法によって求めた。先ず、5 リットルのピーカーに約 3 リットルの脱イオン水を入れて、45 ~ 50 °C になるようにウォーターバスで加温する。これに、約 400 ml の脱イオン水でスラリーとした磁性酸化鉄粒子約 25 g を、約 300 ml の脱イオン水を用いて水洗しながら入れて、脱イオン水と共に、上記 5 リットルピーカー中に加える。

$$\text{鉄元素の溶解率 (\%)} = \frac{\text{各サンプル中の鉄元素濃度 (mg/l)}}{\text{完全に溶解したサンプル中の鉄元素濃度 (mg/l)}} \times 100$$

又、鉄元素を基準としたケイ素元素の含有率は、上記のようにして磁性酸化鉄を全て溶解して得られた塩酸水溶液サンプルについて、単位当たりの鉄元素濃度及びケイ

$$\text{ケイ素元素の含有率 (\%)} = \frac{\text{サンプル中のケイ素元素濃度 (mg/l)}}{\text{サンプル中の鉄元素濃度 (mg/l)}} \times 100$$

【0038】磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の全含有量 A は、全ての磁性酸化鉄粒子が溶解された後にサンプリングしたサンプルの塩酸水溶液中の単位当たりのケイ素元素濃度を測定し、磁性酸化鉄試料の単位重量当たりのケイ素元素含有量 (mg/g) として求めた。更に、磁性酸化鉄粒子のケイ素元素の含有量 B は、溶解の度合いに応じて段階的にサンプリングした各サンプルのうち、上記で算出した鉄元素の溶解率が 20 % であったサンプルについて測定した塩酸水溶液中の単位当たりのケイ素元素濃度 (mg/l) を用い、磁性酸化鉄試料の単位重量当たりのケイ素元素含有量 (mg/g) として求めた。

【0039】上記ケイ素元素の含有量 A、B 及び C を測定する具体的な方法としては、以下の 2 つの方法が挙げられる。先ず、第 1 の方法としては、使用する磁性酸化鉄を 2 つに分けて、一方で、上記したような操作によって、ケイ素元素濃度を測定して、上記のようにしてケイ素元素含有量 A 及び B を求め、2 つに分けた別の磁性酸化鉄を用いて、先に述べた操作によって磁性酸化鉄粒子表面のケイ素元素含有量 C を別途測定する方法がある。又、第 2 の方法としては、先に述べた操作によって磁性酸化鉄表面のケイ素元素の含有量 C を測定し、測定後、ろ紙上に残った磁性酸化鉄を試料として使用し、上記したケイ素元素の含有量 A 及び B の測定操作に従って、鉄元素の溶解率が 20 % 近のケイ素元素含有量 B' (= 含有量 B から含有量 C を除いた量に相当) 及び全含有量 A' (= 含有量 A から含有量 C を除いた量に相当) を測定し、最終的に含有量 A 及び B を算出する方法がある。

【0036】次いで、温度を約 50 °C、攪拌スピードを約 200 rpm に保ちながら、特級塩酸を加え、磁性酸化鉄の溶解を開始する。このとき、磁性酸化鉄濃度は約 5 g/l であり、塩酸水溶液は約 3 規定の濃度になっている。溶解開始から、全て溶解して透明になるまでの間に数回、ピーカー中から塩酸水溶液を約 20 ml ずつサンプリングし、0.1 μ メンプランフィルターでろ過し、ろ液を採取する。そして、ろ液を測定用試料 (各サンプル) として、プラズマ発光分光 (ICP) を用いて、塩酸水溶液中の単位当たりの鉄元素及びケイ素元素濃度 (mg/l) の定量を行った。

【0037】上記した測定結果から、次式によって、各サンプル毎の鉄元素の溶解率を算出した。

【数 2】

素元素濃度を夫々測定し、次式によって算出した。

【数 3】

$$\text{ケイ素元素の含有率 (\%)} = \frac{\text{サンプル中のケイ素元素濃度 (mg/l)}}{\text{サンプル中の鉄元素濃度 (mg/l)}} \times 100$$

【0040】上記したような構成材料からなる本発明の静電荷像現像用トナーには、必要に応じて荷電制御剤を含有させてよい。この際に使用できる荷電制御剤としては、負帯電性トナーの場合には、例えば、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸又はナフトエ酸の金属錯塩等の負荷電制御剤が挙げられる。又、正帯電性トナーの場合には、例え、ニグロシン系化合物、有機四級アンモニウム塩の如き正荷電制御剤が使用できる。又、本発明では、必要に応じてトナー中にワックスが含有されていることが好ましい。この際に用いるワックスとしては、例え、パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス、及びその誘導体、フィッシャートロピュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体等が挙げられる。尚、上記誘導体には、酸化物やビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物が含まれる。

【0041】又、本発明の静電荷像現像用トナーには、環境安定性、帯電安定性、現像性、流動性及び保存性を向上させるために、無機微粉体又は疎水性無機微粉体が混合されていることが好ましい。具体的には、例え、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、或いはそれらの疎水化物が挙げられる。これらは、単独或いは併用して用いることが好ましい。シリカ微粉体としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造される所謂湿式シリカの両者が使用可能

である。特に、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、又、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残渣が少ないとから、乾式シリカの方が好ましい。又、乾式シリカにおいては、製造工程において、例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等、他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であるが、本発明においては、これらを利用することもできる。

【0042】更に、本発明において用いるシリカ微粉体は、疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理する方法としては、シリカ微粉体と反応或いは物理吸着する有機ケイ素化合物等でシリカ微粉体を化学的に処理することによって疎水性が付与される。特に好ましい疎水化処理の方法としては、例えば、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、或いはシランカップリング剤で処理すると同時に、シリコーンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0043】上記の疎水化処理で使用されるシランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、プロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロルエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロルエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び1分子当たり2~12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位に夫々、1個当てのケイ素原子に結合した水酸基を有するジメチルポリシロキサン等が挙げられる。

【0044】又、上記の疎水化処理で使用される有機ケイ素化合物としては、シリコーンオイルが挙げられる。好ましいシリコーンオイルとしては、25°Cにおける粘度が、30~1000センチストークスのものが挙げられ、具体的には、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が特に好ましい。又、シリコーンオイル処理の方法としては、種々の方法がある。例えば、シランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体にシリコーンオイルを加え、これらをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合する方法を用いてもよいし、ベースとなるシリカ微粉体にシリコーンオイルを噴

霧する方法を用いてもよい。或いは、適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解或いは分散させた後、シリカ微粉体を加えて混合し、その後、溶剤を除去する方法でもよい。

【0045】本発明の静電荷像現像用トナーには、必要に応じて、上記したシリカ微粉体やシリカ微粉体と酸化チタン微粉体等との複合微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。外部添加剤としては、例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーリング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子等が挙げられる。具体的には、例えば、テフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤が挙げられるが、これらの中でもポリフッ化ビニリデンが好ましい。或いは、例えば、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤が挙げられるが、これらの中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤が挙げられるが、これらの中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーリング防止剤や、例えば、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、或いは、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を、現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0046】本発明の静電荷像現像用トナーは、上記したようなトナー構成材料をボールミルの如き混合機により充分混合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉し、冷却固化した後、粉碎及び厳密な分級を行って生成することができる。

【0047】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

(結着樹脂の製造例1) 4ツ口フラスコに、脱気水180重量部と、ポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部とを投入した後、アクリロニトリル15重量部、スチレン65重量部、メタクリル酸ラウリル15重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、及び、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート2.0重量部の溶液からなる混合液を加え、攪拌して懸濁液とした。次に、フラスコ内を充分に窒素で置換した後、80°Cまで昇温して、重合を開始した。80°Cの温度を12時間保持した後、更に、95°Cで5時間保持して重合を完了した。これを濾別し、水洗、乾燥し、重合体1-1を得た。

【0048】次に、4ツ口フラスコ内にキレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を充分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。この還流下で、アクリロニトリル15重量部、スチレン75重量部、メタクリル酸ラウリル9.5重量部、マレイン酸モノブチル0.

5重量部、及び、ジーテルトープチルパーオキサイド3重量部の混合液を4時間かけて滴下した後、2時間保持し、重合を完了し、有機溶剤を留去し、重合体1-2を得た。

【0049】次に、キシレン100重量部に、上記で得られた重合体1-1を30重量部、及び重合体1-2を70重量部の計100重量部を投入し、昇温して還流下で攪拌し、12時間保持した後、有機溶剤を留去して樹脂を得た。次に、得られた樹脂を、冷却、固化後、粉碎してトナー用結着樹脂1とした。得られたトナー用結着樹脂1の特性を表1に示した。

【0050】(結着樹脂の製造例2) 混合液として、アクリロニトリル20重量部、スチレン65重量部、アクリル酸-2エチルヘキシル10重量部、マレイン酸モノブチル2重量部、及びジーテルトープチルパーオキサイド1.1重量部からなる混合液を用いること以外は、結着樹脂の製造例1の重合体1-2の作製方法の場合と同様にして重合体2-2を得た。この得られた重合体2-2を用いること以外は結着樹脂の製造例1の場合と同様にして得られた樹脂を、冷却、固化後、粉碎してトナー用結着樹脂2とした。この得られたトナー用結着樹脂2の特性を表1に示した。

【0051】(結着樹脂の製造例3) 4ツロフラスコに、脱気水180重量部と、ポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部とを投入した後、アクリロニトリル2重量部、スチレン70重量部、アクリル酸-n-ブチル21重量部、マレイン酸モノブチル7重量部、及び、ジーテルトープチルパーオキシヘキシドロテレフタレート2.4重量部の溶液からなる混合液を加えて、攪拌し懸濁液とした。フラスコ内を充分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。85℃の温度を12時間保持した後、更に、95℃で5時間保持して重合反応を完了した。これを濾別して、水洗、乾燥して重合体3-1を得た。

【0052】次に、混合液として、モノマー組成をスチレン85重量部、アクリル酸-n-ブチル14重量部、マレイン酸モノブチル1重量部、及び、ジーテルトープチルパーオキサイド2.5重量部からなる混合液を用いること以外は、結着樹脂の製造例1の重合体1-2の作製方法の場合と同様にして重合を行って、重合体3-2を得た。キシレン100重量部に、上記で得られた重合体3-1を15重量部と、重合体3-2を85重量部の計100重量部を投入し、昇温して還流下で攪拌し、12時間保持した後、有機溶剤を留去して樹脂を得た。得られた樹脂を、冷却、固化後、粉碎してトナー用結着樹脂3とした。この得られたトナー用結着樹脂3の特性を表1に示した。

【0053】(結着樹脂の製造例4) 4ツロフラスコに、脱気水180重量部と、ポリビニルアルコールの2

重量%水溶液20重量部を投入した後、アクリロニトリル35重量部、スチレン50重量部、メタクリル酸ラウリル12重量部、マレイン酸モノブチル3重量部、及び、ジーテルトープチルパーオキシヘキシドロテレフタレート3.0重量部の溶液からなる混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。更に、フラスコ内を充分に窒素で置換した後、90℃まで昇温して、重合を開始した。90℃の温度に12時間保持した後、更に、95℃で5時間保持して重合を完了した。これを濾別し、水洗、乾燥して重合体4-1を得た。

【0054】次に、モノマー組成を、アクリロニトリル35重量部、スチレン55重量部、メタクリル酸ラウリル8重量部、マレイン酸モノブチル2重量部、及び、ジーテルトープチルパーオキサイド3.5重量部とする以外は重合体1-1を製造した場合と同様にして重合を行って、重合体4-2を得た。キシレン100重量部に、上記で得られた重合体4-1を35重量部と、重合体4-2を65重量部の計100重量部を投入し、昇温して還流下で攪拌し、12時間保持した後、有機溶剤を留去して樹脂を得た。そして、得られた樹脂を、冷却、固化後、粉碎してトナー用結着樹脂4とした。この得られたトナー用結着樹脂4の特性を表1に示した。

【0055】(結着樹脂の比較製造例) 4ツロフラスコに、脱気水180重量部と、ポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン72重量部、アクリル酸-n-ブチル28重量部、及び、ジーテルトープチルパーオキシヘキシドロテレフタレート1重量部の溶液からなる混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。更に、フラスコ内を充分に窒素で置換した後、75℃まで昇温して、重合を開始した。75℃の温度に12時間保持した後、更に、95℃で5時間保持して重合を完了した。これを濾別し、水洗、乾燥し、重合体5-1を得た。

【0056】次に、モノマー組成を、スチレン87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び、ジーテルトープチルパーオキサイド2重量部からなる混合液を用いること以外は、結着樹脂の製造例1における重合体1-1の場合と同様にして重合を行って、重合体5-2を得た。キシレン100重量部に、上記で得られた重合体5-1を25重量部と、重合体5-2を75重量部の計100重量部を投入し、昇温して還流下で攪拌し、12時間保持した後、有機溶剤を留去して樹脂を得た。得られた樹脂を、冷却、固化後、粉碎して比較トナー用結着樹脂とした。この得られた比較トナー用結着樹脂の特性を表1に示した。

【0057】

【表1】表1：実施例及び比較例で用いたトナー用結着樹脂の特性

接着樹脂番号	ニトリル基含有量(mmol/100g) (アクリロニトリル(wt %))	ピーク分子量	Mw	Mn	Mw/Mn
1	282.9 (15wt %)	1.8万/101万	35.2万	7,800	45.1
2	377.1 (20wt %)	3.5万	12.1万	1.2万	10.1
3	5.7 (0.3wt %)	1.1万/78万	19.6万	5,300	37.0
4	660.0 (35wt %)	5千/25万	10.9万	2,700	40.4
比較用樹脂	0 (0wt %)	1.7万/96万	25.4万	6,800	37.4

10

【0058】(磁性酸化鉄の製造例1) 硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対するケイ素元素の含有率が1.6重量%となるようにケイ酸ソーダを添加した後、鉄イオンに対して1.0~1.1当量となるように苛性ソーダ溶液を混合して、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。この水溶液のpHを9に維持しながら空気を吹き込み、80~90℃で酸化反応を行い、種晶を生成させるためのスラリー液を調製した。次いで、このスラリー液に、当初のアルカリ量(ケイ酸ソーダのナトリウム成分及び苛性ソーダのナトリウム成分)に対して、0.9~1.2当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液のpHを8に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応を進め、酸化反応の終期にpHを調整して、磁性酸化鉄粒子表面にケイ酸成分を遍在させた。生成した磁性酸化鉄粒子を常法により、洗浄、濾過、乾燥し、次いで凝集しているものを解碎処理し、磁性酸化鉄粒子1を得た。この得られた磁性酸化鉄粒子1について、ケイ素元素の分布状態等の特性を表2に示した。

【0059】(磁性酸化鉄の製造例2) ケイ酸ソーダを添加しない以外は、磁性酸化鉄製造例1と同様にしてケイ素元素を含有しない磁性酸化鉄粒子2を得た。この得られた磁性酸化鉄粒子2について、ケイ素元素の分布状態等の特性を表2に示した。

【0060】(磁性酸化鉄の製造例3) 磁性酸化鉄粒子1に、更に、鉄元素に対してケイ素元素の含有率が3.

3重量%となるようにケイ酸微粉体を添加し、ヘンシェルミキサーにて混合して磁性酸化鉄粒子3を得た。この得られた磁性酸化鉄粒子3のケイ素元素の分布状態等の特性を表2に示した。

【0061】(磁性酸化鉄の製造例4) 磁性酸化鉄粒子2に、鉄元素に対してケイ素元素の含有率が0.7重量%となるようにケイ酸微粉体を添加し、ヘンシェルミキサーにて混合して磁性酸化鉄粒子4を得た。この得られた磁性酸化鉄粒子4のケイ素元素について、分布状態等の特性を表2に示した。

【0062】(磁性酸化鉄の製造例5) 鉄元素に対してケイ素元素の含有率が1.0重量%となるようにケイ酸ソーダを添加した後、表面にケイ素元素が存在しないような条件とする以外は、磁性酸化鉄の製造例1と同様にして磁性酸化鉄粒子5を得た。この得られた磁性酸化鉄粒子5について、ケイ素元素の分布状態等の特性を表2に示した。

【0063】(磁性酸化鉄の比較製造例) ケイ酸ソーダを添加せず、又、温度やpHを変更することで、八面体(球形度 $\Psi = 0.69$ )の比較用の磁性酸化鉄粒子を得た。この得られた比較用磁性酸化鉄粒子について、ケイ素元素の分布状態等の特性を表2に示した。

【0064】

【表2】表2: 磁性酸化鉄粒子の特性

	鉄元素を基準とした ケイ素元素含有量 (重量%)	ケイ素元素の分布状態		$\Psi$ (球形度)
		B/A(%)	C/A(%)	
磁性酸化鉄粒子1	1.6	60	25	0.92
磁性酸化鉄粒子2	0	—	—	0.87
磁性酸化鉄粒子3	3.3	80.6	63.6	0.94
磁性酸化鉄粒子4	0.7	—	100	0.81
磁性酸化鉄粒子5	1.0	55	0	0.85
比較磁性酸化鉄粒子	0	—	—	0.69 (八面体)

【0065】

実施例1

・トナー用接着樹脂1

100重量部

- ・磁性酸化鉄粒子1
- ・負荷電制御剤(アゾ系鉄錯体)
- ・ポリエチレンワックス(分子量700)

以上の材料を混合してから、2軸押し出し機にて混練後、粗粉碎、微粉碎、分級工程を経てトナー粒子を得た。更に、このトナー粒子100重量部に対して疎水性シリカ1.0重量部をヘンシェルミキサーにて混合し、平均粒径6.8μmの本実施例の静電荷像現像用トナーを得た。該トナーのM Iは3.1(g/10min.)であった。

#### 【0066】実施例2

トナー用結着樹脂2を100重量部用いること以外は実施例1と同様にして、本実施例の静電荷像現像用トナーを得た。該トナーのM Iは1.4(g/10min.)であった。

#### 【0067】実施例3

トナー用結着樹脂3を100重量部用いること以外は実施例1と同様にして、本実施例の静電荷像現像用トナーを得た。該トナーのM Iは12.0(g/10min.)であった。

#### 【0068】実施例4

磁性酸化鉄粒子3を100重量部用いること以外は実施例1と同様にして、本実施例の静電荷像現像用トナーを得た。該トナーのM Iは3.3(g/10min.)であった。

#### 【0069】実施例5

磁性酸化鉄粒子4を100重量部用いること以外は実施例1と同様にして、本実施例の静電荷像現像用トナーを得た。該トナーのM Iは3.0(g/10min.)であった。

#### 【0070】実施例6

磁性酸化鉄粒子5を100重量部用いること以外は実施例1と同様にして、本実施例の静電荷像現像用トナーを得た。該トナーのM Iは2.9(g/10min.)であった。

#### 【0071】実施例7

磁性酸化鉄粒子2を100重量部用いること以外は実施例1と同様にして、本実施例の静電荷像現像用トナーを得た。該トナーのM Iは2.8(g/10min.)であった。

#### 【0072】実施例8

トナー用結着樹脂4を100重量部用いること以外は実

- 100重量部
- 1.5重量部
- 3重量部

施例1と同様にして、本実施例の静電荷像現像用トナーを得た。該トナーのM Iは21.7(g/10min.)であった。

#### 【0073】比較例1

比較トナー用結着樹脂を100重量部用いること以外は実施例1と同様にして、比較例の静電荷像現像用トナーを得た。該トナーのM Iは6.8(g/10min.)であった。

#### 【0074】比較例2

比較トナー用結着樹脂を100重量部と比較磁性酸化鉄粒子を100重量部とを用いること以外は実施例1と同様にして、比較例の静電荷像現像用トナーを得た。該トナーのM Iは7.2(g/10min.)であった。

【0075】(評価) 上記実施例1~8、比較例1及び2で得られた各静電荷像現像用トナーについての評価を次のようにして行った。キヤノン製レーザープリンター

20 LBP-430(8枚機)を12枚機にスピードアップし、定着器の温度設定を高めに変更し、更に、排紙コロと転写紙との接触圧を強くし、排紙コロにトナー付着し易い構成に改造したものを評価機として使用した。そして、常温常湿環境下で5千枚の画出し試験を行って、1千枚毎に、排紙コロへのトナー付着を、「画像への影響」と「排紙コロ表面へのトナー付着の観察」という2つの観点から評価した。評価は、以下のような基準で行った。尚、×はジャム(紙詰まり)が発生したことを示し、その時点で評価を終了させた。この評価結果を表3に示した。

#### 【0076】1. 排紙コロへのトナー付着性評価

◎: 排紙コロ表面へのトナー付着が全くない。

○: 排紙コロ表面へのトナー付着は少し有るが、画像への影響は全く無い。

○△: 画像への影響が少しあるが、良いレベル。

△: 画像欠陥が発生するが、ジャムは発生しない。

×: 排紙コロへのトナー付着が原因でジャムが発生する。

#### 【0077】

40 【表3】表3: トナー構成と評価結果(実施例1~8、比較例1及び2)

	トナー構成		排紙コロへのトナー付着				
	接着樹脂	磁性酸化鉄	1千枚目	2千枚目	3千枚目	4千枚目	5千枚目
実施例1	1	1	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	2 (GPCの ピーク1個)	1	◎	◎	◎	◎	○
実施例3	3 (ニトリル基 5.7mmol/100g)	1	◎	◎	○	○	○△
実施例4	1	3 (ケイ素が表層 に多く分布)	◎	○	○	○△	○△
実施例5	1	4 (ケイ素が表面 のみに分布)	◎	○	○△	○△	△
実施例6	1	5 (ケイ素が 表面に無)	○	○	○△	△	△
実施例7	1	2 (ケイ素無)	○△	○△	△	△	△
実施例8	4 (ニトリル基 660mmol/100g)	1	○△	△	△	△	△
比較例1	比較用 (ニトリル基 0mmol/100g)	1	△	×	-	-	-
比較例2	比較用 (ニトリル基 0mmol/100g)	比較用 (ケイ素無 ・八面体)	×	-	-	-	-

## 【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、マシンの小型化、高速化、高耐久化に伴って、より顕著

になっている排紙コロ等の紙搬送部材へのトナー付着の問題が解決された静電荷像現像用トナーが提供される。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

04-214569

(11)Publication number :

05.08.1992

(43)Date of publication of application :

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/08

---

(21)Application number : 02-410230

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing :

12.12.1990

(72)Inventor : ASANAE MASUMI

---

## (54) MAGNETIC TONER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To offer a magnetic toner used for developing a electrostatic latent image in electrophotography, electrostatic recording, etc., or a magnetic latent image, in magnetic recording, especially is produced easily, being able to satisfy demands for high quality image and having small diameter.

CONSTITUTION: A film consisting of the same kind of the binder resin is formed on the surface of aggregate of primary particle containing the binder resin and 10-70wt.% the magnetic material powder having  $\leq 1\mu\text{m}$  average particle diameter to form the particles of  $4\text{-}8\mu\text{m}$  average diameter, in the magnetic toner containing binder resin and magnetic material powder.